©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann.

Von dem c. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

Es war früher die Ansicht herrschend, dass die Arbeit, welche bei irgend einer chemischen Verbindung gewonnen werden kann, genau gleich sei der Vermehrung, welche die potentielle Energie der Molekularkräfte durch die chemische Verbindung erfährt, oder mit anderen Worten: dass alle durch die chemische Verbindung erzeugte Wärme in Arbeit verwandelt werden kann. Da aber das Temperaturniveau, bis auf welches diese Wärme durch die chemische Verbindung gebracht werden kann, eine gewisse endliche Grenze nicht übersteigt, so ist es zweifelhaft, ob bei directer chemischer Verbindung alle Wärme in Arbeit verwandelt werden kann, wenn auch jedenfalls in solchen Fällen, wo die durch die chemische Verbindung erzeugbare Temperatur eine sehr hohe ist, nahezu alle Wärme verwandelbar ist. Auch wenn die chemische Energie in anderer Weise etwa mittelst elektrischer Ströme in äussere Arbeit umgesetzt wird, ist die erzeugbare Arbeit (nach Helmholtz die freie Energie) nicht immer genau proportional der bei der Verbindung entwickelten Wärme. [1]

Wenn man daher behauptet, Arbeit könne immer ohne Verlust in andere Arbeit oder lebende Kraft, Wärme dagegen nicht ohne Verlust in Arbeit verwandelt werden, so müsste dieser Satz meiner Ansicht nach genauer in folgender Weise ausgesprochen werden: die kinetische Energie der sichtbaren Massenbewegung, und die potentielle Energie der in sichtbare Entfernungen getrennten Massen sind ohne Weiters in einander verwandelbar;

---

[1] Vergl. „Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge", III. Beitrag, Helmholtz, Sitzb. Berliner Acad. Bd. XXVI., 1883.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dagegen ist die lebende Kraft der Molekularbewegung und auch die potentielle Energie der Molekularkräfte nur bedingt und theilweise in sichtbare Energie verwandelbar. Natürlich kann das Kriterium der Verwandelbarkeit nicht auf der Sichtbarkeit durch das Auge beruhen, sondern scheint mir vielmehr darin begründet zu sein, dass bei der Energie sichtbarer Massenbewegung immer einzelne Geschwindigkeitsgrössen oder Geschwindigkeitsrichtungen so überwiegend vorherrschen, dass die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeitsgrössen und Richtungen unter die Moleküle unendlich viel vom Maxwell'schen (wahrscheinlichsten) Vertheilungsgesetze abweicht; daher ist sichtbare Massenbewegung (Molarbewegung) immer als Wärme von unendlicher Temperatur zu betrachten und unbedingt in sichtbare Arbeit verwandelbar

Helmholtz bezeichnet sie daher auch als geordnete Bewegung, wogegen er die Molekularbewegung, bei welcher alle möglichen Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsrichtungen vertreten und nach dem Maxwell'schen Gesetz vertheilt sind, als ungeordnete bezeichnet. Es ist übrigens hiebei zu bemerken, dass auch eine Molekularbewegung möglich ist, bei welcher alle möglichen Geschwindigkeitsrichtungen im Raume gleich wahrscheinlich und alle möglichen Grössen der Geschwindigkeit vertreten sind und welche doch nicht dem Maxwell'schen Vertheilungsgesetze entspricht. Bei ihrer Überführung in die Maxwell'sche Vertheilung müsste, wenn meine Schlüsse[1] richtig sind, noch immer sichtbare lebendige Kraft oder Arbeit gewonnen werden können, wenn auch nicht mehr alle lebendige Kraft in sichtbare lebendige Kraft oder Arbeit verwandelt werden könnte. Obwohl also auch erstere Geschwindigkeitsvertheilung keine geordnete wäre, so müsste doch die Maxwell'sche Vertheilung gewissermassen als noch mehr ungeordnet, oder wie ich mich ausdrücke, als noch wahrscheinlicher bezeichnet werden. Die Grösse, welche ich in der citirten Abhandlung als das Permutabilitätsmaass oder Wahrscheinlichkeitsmaass einer Zustandsvertheilung bezeichnete,

---

[1] Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, LXXVI. Bd der Sitzber. 1877.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

könnte also auch als das Maass ihrer Ungeordnetheit betrachtet werden, jede Vermehrung desselben, also jeder Übergang von einer mehr geordneten zu einer weniger geordneten Bewegung ist mit der Möglichkeit sichtbarer Arbeitsleistung verknüpft. Es scheint mir hierin die potentielle Energie nicht wesentlich verschieden von der kinetischen zu sein. Ist sie durch sichtbare Trennung sich anziehender Massen bedingt, so ist sie als vollkommen geordnet zu bezeichnen, und daher, wie Wärme von unendlicher Temperatur, unbedingt in andere sichtbare Arbeit verwandelbar.

Die potentielle Energie der Molekularkräfte dagegen ist nur theilweise geordnet und daher nur theilweise verwandelbar, und zwar umsoweniger, je mehr sich das Vorkommen der verschiedenen Positionen der Atome dem durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung geforderten wahrscheinlichsten Zustande nähert. Umgekehrt kann aber auch bei einer chemischen Verbindung mehr Energie in Arbeit verwandelbar sein, als die durch die chemischen Kräfte gewonnene potentielle Energie beträgt, weil durch die blosse Mischung der ungleichartigen Atome untereinander der Zustand des Systems aus einem unwahrscheinlicheren in einen wahrscheinlicheren, aus einem mehr geordneten in einen weniger geordneten übergeht. Dies wird am klarsten, wenn man bedenkt, dass bei der blossen Diffusion zweier chemischer indifferenter Gase Arbeit gewonnen werden kann, ohne dass dabei irgend eine potentielle Energie frei wird, oder irgend eine Temperaturveränderung vor sich geht. In der That ist die Vertheilung der Moleküle besser geordnet, wenn alle Sauerstoffmoleküle in der unteren, alle Wasserstoffmoleküle in der oberen Hälfte eines Gefässes sich befinden, als wenn sämmtliche Moleküle untereinander gemischt sind. [1]

[1] Die bei der Diffussion zweier Gase gewinnbare Arbeit wurde zuerst von Lord Rayleigh (Philosophical Magazin, April 1875) berechnet. In meiner bereits citirten Abhandlung habe ich gezeigt, wie sich ein numerisches Maass für die Geordnetheit einer Zustandsvertheilung aufstellen lässt. Berechnet man hienach die bei der Diffusion gewinnbare Arbeit, so stimmt sie genau mit der von Lord Rayleigh gefundenen. Vergl. meine Abhandlung „Über die Beziehung der Diffusionsphänomene zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie", Bd. LXXVIII, 1878", bei deren Abfassung ich übrigens die Arbeit Lord Rayleigh's nicht kannte.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Diffusion geschieht freilich, ohne dass chemische Kräfte ins Spiel kommen, doch ist klar, dass umgekehrt keine chemische Verbindung ohne eine gleichzeitige Mischung heterogener Atome denkbar ist, dass also diejenige Ursache, welche bei der Gasdiffusion rein zur Erscheinung kommt, auch bei jeder chemischen Verbindung mitwirken und die gewinnbare Arbeit vermehren muss. Ich habe die in der citirten Abhandlung auseinandergesetzten Principien nicht auf chemische Vorgänge angewandt und in der That ist gegenwärtig ein praktischer Gewinn hieraus wegen unserer Unbekanntschaft mit den chemischen Affinitätskräften kaum zu erwarten. Trotzdem scheint es mir nicht ohne theoretisches Interesse zu sein, den Fall zu behandeln, wo sich zwei Gase zu einer wiederum gasförmigen Verbindung vereinigen, welcher natürlich auch den Fall der Dissociation von Gasen einschliesst. Ich will, wie in der citirten Abhandlung, zuerst mit einigen numerischen Beispielen der combinatorischen Analyse beginnen, um so allmälig zu den complicirten der Wirklichkeit entsprechenden Fällen überzugehen. Da ich in der citirten Abhandlung bereits ausführlich die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustandsvertheilungen unter gegebenen Molekülen erörtert habe, so bleibt gegenwärtig zunächst zu untersuchen, wie gross die Wahrscheinlichkeit der Bildung dieser oder jener Moleküle aus gegebenen Atomen sei.

1. Die einfachste Frage ist folgende: in wie vielen verschiedenen Weisen können wir aus aN gleichbeschaffenen Atomen N Moleküle von je a Atomen zusammensetzen? Wir können im Ganzen die aN Atome $(aN)!$ mal permutiren. Die ersten a Atome sollen immer das erste, die zweiten a das zweite Molekül u. s. w. bilden.

Alsdann führt die blosse Permutation der ersten a Atome zu keiner neuen Zusammensetzung der Moleküle aus den Atomen, ebensowenig die Permutation der nächstfolgenden a Atome u. s. w. Durch alle diese Permutationen erhalten wir bloss Vertauschungen der Atome in einem und demselben Moleküle. Wir werden aber ohnediess später allen möglichen Anordnungen der Atome im Moleküle Rechnung tragen. Jetzt ist ein Molekül, dessen Atome blos untereinander permutirt sind, als kein neues zu betrachten Es ist also die Gesammtzahl $(aN)!$ der Permutationen durch $(a!)^N$ zu

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dividiren. Ebenso ergibt sich keine neue Gruppirung der Atome zu Molekülen, wenn das Molekül, welches früher an erster Stelle stand, jetzt an zweiter zum Vorschein kommt u. s. w.; denn auch den verschiedenen Permutationen, welche dadurch entstehen, dass die einzelnen Moleküle alle möglichen Orte im Raume einnehmen, wird später Rechnung getragen werden. Daher ist auch noch durch $N!$ d. h. durch die Zahl zu dividiren, welche angibt, wie oft sich die N Moleküle untereinander permutiren lassen. Es können daher aus aN Atomen $\frac{(aN)!}{(a!)^N N!}$ als verschieden zu betrachtende a-atomige Moleküle gebildet werden. Z. B.

$$N = 2,\ a = 2,\ \frac{4!}{4.2} = 3;$$

Bezeichnen wir die 4 Atome mit den fortlaufenden arabischen Zahlen, so sind folgende drei Bildungsweisen der Moleküle möglich:

(12) (34), (13) (24), (14) (23)

$$N = 2,\ a = 3,\ \frac{6!}{6^2.2} = 10$$

(123) (456), (124) (356), (125) (346), (126) (345), (134) (256), (135) (246), (136) (245), (145) (236), (146) (235), (156) (234).

$$N = 3,\ a = 2,\ \frac{6!}{8.(3!)} = 15$$

(12) (34) (56), (12) (35) (46), (12) (36) (45), (13) (24) (56), (13) (25) (46), (13) (26) (45), (14) (23) (56), (14) (25) (36), (14) (26) (35), (15) (23) (46), (15) (24) (36), (15) (26) (34), (16) (23) (45), (16) (24) (35), (16) (25) (34).

2. Wir wollen nun sogleich zum allgemeinsten Falle übergehen. In einem Gefässe vom Volumen V sollen verschiedenartige Atomgattungen vorhanden sein; dieselben sollen zur Bildung verschiedener Gattungen von Molekülen fähig sein. Die erste mögliche Molekülgattung sei so beschaffen, dass jedes Molekül a_1 Atome von der ersten Gattung, b_1 Atome von der zweiten Gattung, c_1 Atome von der dritten Gattung u. s. w. enthält. Jedes Molekül der zweiten Molekülgattung soll a_2 Atome von der ersten Gattung, b_2 Atome von der zweiten Gattung, c_2 Atome von der dritten

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gattung u. s. w. enthalten. Wir fragen uns, wie gross die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich von der ersten Molekülgattung gerade N_1, von der zweiten N_2 Moleküle u. s. w. von der letzten Molekülgattung N_ν Moleküle im Gefässe bilden.

Die Gesammtzahl der Atome erster Gattung ist also

$$A = \sum_{k=1}^{k=\nu} a_k N_k ; \qquad 1)$$

ebenso ist die Gesammtzahl der Atome zweiter Gattung

$$B = \sum_{k=1}^{k=\nu} b_k N_k \qquad 2)$$

u. s. w.

Sämmtliche Atome erster Gattung lassen sich $A!$mal permutiren, für jede dieser Permutationen lassen sich wieder die Moleküle der zweiten Gattung $B!$mal permutiren u. s. w., so dass im Ganzen $A!\ B!\ C!$ Permutation möglich sind.

Dabei erscheinen aber wieder keine neuen Moleküle, wenn bloss die a_1 Atome irgend eines der N_1 Moleküle untereinander permutirt werden, wesshalb die obige Permutationszahl durch $(a_1!)^{N_1}$ zu dividiren ist; ebenso ist durch $(b_1!)^{N_1}$, $(c_1!)^{N_1}$, $(a_2!)^{N_2}$. zu dividiren. Endlich ist auch noch durch $N_1!\ N_2!\ N_3!$. zu dividiren, da durch blosse Permutation der Stellungen der Moleküle gegeneinander, keine neuen Moleküle entstehen. Man erhält daher für die gesammte Zahl, welche angibt, wie oft sich die Moleküle aus den Atomen bilden lassen, den Ausdruck:

$$Z = \frac{A!\,B!\,C!\,.}{(a_1!\,b_1!\,c_1!\ldots)^{N_1}(a_2!\,b_2!\,c_2!\ldots)^{N_2}(a_3!\,b_3!\,c_3!\ldots)^{N_3}\ldots N_1!\,N_2!\,N_3!\ldots} \ldots 3)$$

Es seien z. B. A Chlor- und B Wasserstoffatome gegeben. Es wird gefragt, wie wahrscheinlich es ist, dass sich daraus gerade N_1 Chlor-, N_2 Wasserstoff- und N_3 Chlorwasserstoffmoleküle bilden. Hier ist $a_1 = 2$, $b_1 = 0$; $a_2 = 0$, $b_2 = 2$: $a_3 = 1$, $b_3 = 1$; die Anzahl der Chloratome ist $A = 2N_1 + N_3$; die Anzahl der Wasserstoffatome ist $B = 2N_2 + N_3$; die Anzahl der Bildungsweisen

$$Z = \frac{A!\,B!}{2^{N_1+N_2}.\,N_1!\,N_2!\,N_3!}\,.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da wir die Affinitätskräfte noch nicht der Rechnung unterzogen haben, so wollen wir hier beispielsweise bloss annehmen, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Chloratomen, zwischen zwei Wasserstoffatomen und zwischen je einem Chlor- und einem Wasserstoffatom dieselbe sein soll. Dann wird die Wahrscheinlichkeit irgend eines Mischungsverhältnisses proportional sein der Wahrscheinlichkeit der Bildung der betreffenden Moleküle, also der oben mit Z bezeichneten Zahl. Das Gemisch wird am wahrscheinlichsten sein, wenn Z ein Maximum ist, also da der Zähler von Z constant ist, wenn der Nenner ein Minimum ist. Benützt man für die Factoriellen die bekannten Annäherungsformeln, so ist der Logarithmus jenes Nenners, abgesehen von einer Constanten

$$N_1 \log 2N_1 + N_2 \lg 2N_2 + N_3 \lg N_3.$$

Sucht man von dieser Grösse das Minimum, unter den beiden Nebenbedingungen, dass $A = 2N_1 + N_3$ und $B = 2N_2 + N_3$ constant sein müssen, so ergibt sich

$$N_1 = \frac{A^2}{2(A+B)}, \quad N_2 = \frac{B^2}{2(A+B)}, \quad N_3 = \frac{AB}{A+B}, \quad \left(\frac{N_3}{2}\right)^2 = N_1 N_2,$$

d. h., wenn die chemischen Affinitäten so wirksam wären, dass die Bildung einzelner Atome, so wie drei und mehratomiger Moleküle unendlich unwahrscheinlich wäre, dass dagegen im zweiatomigen Moleküle die Wechselwirkung zweier Chloratome, zweier Wasserstoffatome oder eines Chlor- und eines Wasserstoffatomes dieselbe wäre, so würde das Gleichgewicht der Dissociation dann eintreten, wenn die halbe Anzahl der Chlorwasserstoffmoleküle die mittlere geometrische Proportionale der Anzahl der Chlormoleküle und der Anzahl der Wasserstoffmoleküle wäre. Die Bedeutung der allgemeinen Formel 3) kann man sich noch an Zahlenbeispielen versinnlichen. Seien z. B. zwei Chlor- und zwei Wasserstoffmoleküle gegeben, dann ist

$$N_1 = N_2 = 0, \; N_3 = 2, \; a_3 = 1, \; b_3 = 1, \; A = 2, \; B = 2;$$

daher:

$$Z = \frac{2! \, . \, 2!}{2!}.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bezeichnen wir die Chloratome mit arabischen, die Wasserstoffatome mit römischen Ziffern, so sind in der That nur zwei Bildungsweisen der Moleküle möglich, nämlich:

$$(1\,\mathrm{I})\,(2\,\mathrm{II}),\quad (1\,\mathrm{II})\,(2\,\mathrm{I});$$

seien aus 4 Wasserstoffatomen und 2 Sauerstoffatomen 2 Wasserdampfmoleküle zu bilden, so ist

$$N_1 = 2,\ a_1 = 2,\ b_1 = 1,\ A = 4,\ B = 2,$$

daher

$$Z = \frac{4!\,2!}{(2!)^2 . 2!} = 6$$

Die Bildungsweisen der Moleküle sind folgende:

$$(12\,\mathrm{I})\,(34\,\mathrm{II}),\ (12\,\mathrm{II})\,(34\,\mathrm{I}),\ (13\,\mathrm{I})\,(24\,\mathrm{II}),\ (13\,\mathrm{II})\,(24\,\mathrm{I}),$$
$$(14\,\mathrm{I})\,(23\,\mathrm{II}),\ (14\,\mathrm{II})\,(23\,\mathrm{I}).$$

3. Nun handelt es sich weiter darum, wie oftmal aus den gegebenen Molekülen eine gegebene Zustandsvertheilung gebildet werden kann. Wir kehren da wieder zu dem sub Nr. 2 zu Anfang behandelten allgemeinen Fall zurück. Um den abstrakten Charakter der Betrachtung nicht noch mehr zu steigern, wollen wir nicht von generelisirten, sondern von gewöhnlichen rechtwinkeligen Coordinaten Gebrauch machen. Statt der Differentiale führen wir sehr kleine Intervalle ein, welche für sämmtliche x-Coordinaten gleich δ, für die y- und z-Coordinaten, sowie für die 3 Geschwindigkeitscomponenten nach den Axen, respective gleich $\varepsilon, \zeta, \eta, \vartheta, \iota$ sein sollen. $\varkappa, \lambda, \mu, \rho, \sigma, \tau$ sollen sehr grosse ganze Zahlen sein und zwar so, dass $\varkappa\delta, \lambda\varepsilon, \mu\zeta, \rho\eta, \sigma\vartheta, \tau\iota$ auch noch sehr gross sind. Statt zu sagen, die x-Coordinaten haben alle möglichen Werthe von $-\infty$ bis $+\infty$ zu durchlaufen, sagen wir, dieselben können in allen Intervallen von $-\varkappa\delta$ bis $+\varkappa\delta$ liegen. Dieselbe Bedeutung kommt den Zahlen $\lambda, \mu, \rho, \sigma, \tau$ für die anderen Coordinaten und die Geschwindigkeitscomponenten zu. Von der ersten Molekülgattung sind im ganzen N_1 Moleküle vorhanden, deren jedes a_1 Atome erster, b_1 zweiter, c_1 dritter . . g_1 Atome letzter Gattung enthält. Von diesen N_1 Molekülen sollen

$$\varphi_1 = f_1\,(k^1\delta,\ l^1\varepsilon,\ m^1\zeta,\ r^1\eta,\ s^1\vartheta,\ t^1\iota,\ k^2\delta\,..\,t^{a_1+b_1+c_1+..g_1}) .$$
$$(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+c_1+..g_1} \qquad 4)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so beschaffen sein, dass die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten

des 1. Atoms 1. Gatt. zwisch. d. Grenzen $k_1\delta$ u. $(k^1+1)\delta$, $l^1\varepsilon$ u. $(l^1+1)\varepsilon$, $m^1\varepsilon$ u. $(m^1+1)\zeta$, $r^1\eta$ u. $(r^1+1)\eta$, $s^1\vartheta$ u. $(s^1+1)\vartheta$, $t^1\iota$ u. $(t^1+1)\iota$,

des 2. Atoms 1. Gatt. zwisch. d. Grenzen $k^2\delta$ u. $(k^2+1)\delta$, $l^2\varepsilon$ u. $(l^2+1)\varepsilon$, $m^2\zeta$ u. $(m^2+1)\zeta$, $r^1\eta$ u. $(r^1+1)\eta$, $s^1\vartheta$ u. $(s^1+1)\vartheta$, $t^1\iota$ u. $(t^1+1)\iota$

des letzten Atoms 1. Gatt. zwisch. d. Grenzen $k^{a_1}\delta$ u. $(k^{a_1}+1)\delta$, $l^{a_1}\varepsilon$ u. $(l^{a_1}+1)\varepsilon$, $m^a\zeta$ u. $(m^a+1)\zeta$, $r^a\eta$ u. $(r^a+1)\eta$, $s^a\vartheta$ u. $(s^a+1)\vartheta$, $t^a\iota$ u. $(t^a+1)\iota$

des 1. Atoms 2. Gatt. zwisch. d. Grenzen $k^{a_1+1}\delta$ u. $(k^{a_1+1}+1)\delta$, $l^{a_1+1}\varepsilon$ u. $(l^{a_1+1}+1)\varepsilon$, $m^{a_1+1}\zeta$ u. $(m^{a_1+1}+1)\zeta$, $r^{a_1+1}\eta$ u. $(r^{a_1+1}+1)\eta$, $s^{a_1+1}\vartheta$ u. $(s^{a_1+1}+1)\vartheta$, $t^{a_1+1}\iota$ u. $(t^{a_1+1}+1)\iota$ 5)

endlich des letzten Atoms letzter Gattung zwischen den Grenzen $k^{a_1+b_1+c_1+\cdots g_1}\delta$ und $(k^{a_1+b_1+c_1\cdots g_1}+1)\delta$ u. s. w. liegen. Genau dieselbe Bedeutung soll

$$\varphi_2 = f_2(k^1\delta, l^1\varepsilon, m^1\zeta, r^1\eta, s^1\vartheta, t^1\iota . k^2\delta \ldots \overset{(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_2+b_2+c_2+\cdots}}{t^{a_2+b_2+\cdots g_{2_\iota}}}) \quad 6)$$

für die Moleküle zweiter Gattung haben, wobei natürlich auch im Grenzenschema überall a_2, b_2 für a_1, b_1 . zu setzen ist. Ebenso tritt für die Moleküle dritter Gattung der untere Index 3 an Stelle von 2 u. s. w., für die Moleküle letzter Gattung der untere Index ν.

Nach den Principien, welche ich jedesmal beim Übergange von einer endlichen Anzahl lebendiger Kräfte oder überhaupt Zustände zu einer unendlichen Reihe derselben angewendet habe, sind jene φ_1 Moleküle als in demselben Zustande befindlich zu betrachten, welchen wir als den Zustand p_1 bezeichnen wollen.

Die Werthe, welche die Function f annimmt, wenn man den ganzen Zahlen $k^1, l^1 \ldots$ andere und andere Werthe beilegt, sollen mit χ_1, ψ_1 u. s. w. bezeichnet werden, dann sind auch die χ_1 Moleküle als in demselben Zustande (q_1) befindlich aufzufassen, ebenso die ψ_1 in demselben Zustande (r_1) u. s. w.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Aufgabe ist also jetzt folgende: In einem Sacke befinden sich sehr viele (ω) Zettel, auf jedem ist einer der Zustände p_1, q_1, oder r_1 u. s. w. aufgeschrieben und zwar auf gleichviel Zetteln der erstere, wie der zweite Zustand u. s. w.[1] für jedes der N_1 Moleküle wird nun ein Zettel gezogen, wie wahrscheinlich ist es, dass gerade die obige Zustandsvertheilung gezogen wird, d. h. auf wie viele verschiedene Weisen können die Zettel gezogen werden, so dass dabei φ_1 Moleküle den Zustand p_1, χ_1 den Zustand q_1 u. s. f. erhalten. Offenbar auf so viele verschiedene Weisen, als sich N_1 Elemente permutiren lassen, von denen φ_1 untereinander gleich sind, ebenso χ_1, ψ_1 u. s. f. also

$$\frac{N_1!}{\varphi_1!\chi_1!\psi_1!\ldots} \text{ mal.} \qquad 7)$$

Bezeichnen wir die analogen Grössen für die zweite Molekülgattung mit dem unteren Index 2, so werden sich die Zustände der Moleküle zweiter Gattung

$$\frac{N_2!}{\varphi_2!\chi_2!\varphi_2!\ldots} \qquad 8)$$

[1] Dass von allen diesen Zuständen gleichviel genommen werden müssen, ist darin begründet, dass, wenn gar keine Bedingungsgleichung gegeben ist, die Wahrscheinlichkeit vollkommen gleich ist, dass ein Atom oder der Endpunkt einer Geschwindigkeit in einem beliebigen Volumelemente liegt. Vergl. hierüber Watson a trealise of the kinetic theorie of gases prop. III, pag. 13, oder meine Abhandlung: „Über einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze". Sitzber. d. Wiener Akad., Bd. 84, pag. 136, Juni 1881. Aus demselben Grunde müssen auch alle Elemente der X-Coordinaten, welche wir mit δ bezeichnet haben, unter einander gleich angenommen werden, damit alle Stellen des Raumes sowohl untereinander als auch für alle Atome als gleichberechtigt erscheinen. δ, ε, ζ, η, ϑ, ι brauchen nicht untereinander gleich zu sein, denn die X-Coordinate steht in keiner Beziehung zur Y-Coordinate. Man könnte bezweifeln, ob die Grenzen aller Coordinaten der Atome eines Moleküls mit $-\infty$ und $+\infty$ festzusetzen sind, da ja die Atome sich niemals sehr weit entfernen werden, allein dieser Zweifel wird dadurch behoben, dass die zu grösserer Entfernung nothwendige Arbeit einen sehr grossen Werth hat, so dass solche grössere Entfernungen praktisch sehr unwahrscheinlich werden. In der Theorie werden wir immer die möglichen Entfernungen der Atome eines zweiatomigen Moleküls von Null bis ∞ variiren lassen und darunter verstehen, dass auch Entfernungen, welche gegen die mittlere Entfernung ziemlich gross sind, oder besser gesagt, für welche die Kraftfunction gegen die mittlere sehr gross ist, in einzelnen seltenen Fällen vorkommen können. Die Kraftfunction könnte ja für kleine Zuwächse der Entfernung schon riesig anwachsen.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

mal permutiren lassen. Und ähnliches gilt für die übrigen Molekülgattungen. Um also das Permutabilitätsmaass, d. h. die Wahrscheinlichkeit irgend eines bestimmten Zustandes der gesammten Gasmasse zu erhalten, ist der Ausdruck 3) mit 6) 7) u. s. w. zu multipliciren, was liefert

$$P = \frac{A!\,B!\,C!\,.}{(a_1!\,b_1!\,c_1!\,..)^{N_1}(a_2!\,b_2!\,..)^{N_2}(a_3!\,b_3!\,..)^{N_3}\ldots\varphi_1!\chi_1!\psi_1!\ldots\varphi_2!\chi_2!\,..}. \quad 19)$$

---

[1] Um hier nochmals ein illustrirendes Beispiel mit endlichen Zahlen anzugeben, seien 4 Chlor- und 4 Wasserstoffatome gegeben; wenn daraus zwei zweiatomige Chlor- und zwei zweiatomige Wasserstoffmoleküle gebildet werden (Fall A), so ist $N_1 = N_2 = 2$, $a_1 = b_2 = 2$, daher sind $\frac{4!\,4!}{2^2\,2^2\,2.2} = 9$ Bildungsweisen möglich; werden dagegen vier zweiatomige Chlorwasserstoffmoleküle (Fall B) gebildet, so ist $N = 4$ $a = b = 1$, daher existiren $\frac{4!.4!}{4!} = 24$ verschiedene Bildungsweisen. Es verhält sich daher die Wahrscheinlichkeit des Falles A zu der des Falles B wie 3 : 8, wenn, wie wir voraussetzen, das Wirkungsgesetz für die Chlor- und Wasserstoffatome aufeinander und der Chlor- auf die Wasserstoffatome dasselbe ist. Seien etwa für jedes Molekül nur zwei Zustände C und D möglich, z. B. eine grössere und eine kleinere Entfernung der Atome oder die Anwesenheit des Schwerpunktes in zwei verschiedenen Volumelementen. Wir können hier nicht die wahrscheinlichste Zustandsvertheilung berechnen, wir wollen daher sowohl im Falle A als auch im Falle B alle überhaupt möglichen Zustandsvertheilungen addiren. Im Falle B können alle 4 Moleküle den Zustand C in $\frac{4!}{4!}$ verschiedenen Weisen haben. Es ist dann $N = 4$, $\varphi = 4$. Ebenso so oft können alle 4 den Zustand D haben. Dass 3 Moleküle den Zustand C, eines den Zustand D oder umgekehrt hat, ist in $\frac{4!}{3!}$ verschiedenen Weisen möglich, denn dann ist $N = 4$, $\varphi = 3$ und $\chi = 1$. Dass 2 Moleküle den Zustand C und eben so viele den Zustand D haben, ist in $\frac{4!}{(2!)^2}$ verschiedenen Weisen möglich. Alle überhaupt möglichen Zustandsvertheiluugen können daher in $2+2.4+6 = 16$ Weisen hergestellt werden. Im Falle A können alle Chlormoleküle den Zustand C oder D in einer Weise, eines C das andere D in 2 Weisen haben; es können also die Chlormoleküle ihre Zustände in 4 verschiedenen Weisen annehmen und ebenso alle Wasserstoffmoleküle. Desshalb sind wieder 16 verschiedene Vertheilungen aller Zustände möglich. Die relative Wahrscheinlichkeit des Falles A und B bleibt also 3 : 8. Man überzeugt sich leicht, dass dieses Resultat nicht alte-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Hier handelt es sich natürlich bloss um die Wahrscheinlichkeit, dass gegebene Atome zu verschiedenen chemischen Verbindungen combinirt werden und diese wieder verschiedene Zustände haben. Es ist also der Zähler des Ausdrucks 9) eine constante Grösse.

Es muss ferner angenommen werden, dass von jeder Molekülgattung in jedem Volumelemente eine sehr grosse Anzahl vorhanden ist. Wir können uns daher der Annäherungsformel bedienen:

$$l(\varphi!) = \frac{1}{2} l(2\pi) + \varphi l\varphi + \frac{1}{2} l\varphi - \varphi \qquad 10)$$

wobei l den natürlichen Logarithmus bezeichnet. Führen wir also wieder die ausführlichen Bezeichnungen ein, so ist

$$l(\varphi_1!\chi_1!\psi_1!\ldots) = \sum l[f_1(k^1\delta, l^1\varepsilon, m^1\zeta, r^1\eta, s^1\vartheta, t^1\iota, k^2\delta\ldots t^{a_1+b_1+\ldots g_1}\iota).(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+\ldots g_1}]! \qquad 11)$$

Die Summe ist so zu verstehen, dass jedes der k alle Werthe von $-k$ bis $+k$ zu durchlaufen hat, ebenso jedes l alle Werthe von $-\lambda$ bis $+\lambda$ u. s. w. Da im Ganzen $a_1+b_1+\ldots g_1$ Grössen k vorhanden sind, deren jede $2\varkappa+1$ Werthe annimmt, so sind $(2\varkappa+1)^{a_1+b_1+\ldots g_1}$ Werthcombinationen der k möglich. Ebenso $(2\lambda+1)^{a_1+b_1+\ldots g_1}$ Werthcombinationen der l u. s. f. Die Summe 11) hat also $[(2\varkappa+1)(2\lambda+1)\ldots(2\tau+1)]^{a_1+b_1+\ldots g_1}$ Glieder. Eine solche Summe soll stets durch S bezeichnet werden. Setzt man daher

---

rirt wird, wenn man die Möglichkeit berücksichtigt, dass in jedem Moleküle die Atome ihre Plätze vertauschen können. Die Molekülgruppe (12)(34) lässt 4 verschiedene Platzvertauschungen (12)(34), (21)(34), (12)(43), (21)(43) zu. Ebenso oft lassen sich in den Molekülgruppen (13)(24) und (14)(23) die Plätze vertauschen. (12)(34) ist nicht mit (34)(12) zu vertauschen, wenn beide in demselben Volumelemente liegen. Ebenso sind auch im Falle A 12 Bildungsweisen der Chlormoleküle und 12 der Wasserstoffmoleküle, also im Ganzen $144 = 9.16$ Platzvertauschungen möglich. Im Falle B existiren 24 verschiedene Bildungsweisen der 4 Moleküle, für jede können die Plätze in zwei verschiedenen Weisen, folglich für 4 Moleküle in 16 verschiedenen Weisen vertauscht werden; daher existiren 24.16 Platzvertauschungen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

in den Ausdruck 11) statt der Factoriellen die Annäherungsformel 10), so liefert das erste Glied dieser Annäherungsformel in dem Ausdruck $l\,(\varphi_1!\,\chi_1!\,\psi_1!\,..)$ das Glied

$$\frac{1}{2}\,l(2\pi)\;[(2\varkappa+1)(2\lambda+1)\,..(2\tau+1)]^{a_1+b_1+..g_1} \qquad 12)$$

Das zweite Glied der Annäherungsformel liefert in 11) die beiden Glieder

$$\mathfrak{S} f_1 \,.\, lf_1 \,.\, (\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+..g_1} \qquad 13)$$

und

$$\mathfrak{S} f_1 \,.\, (\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+..g_1} \,.\, l(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+..g_1} \qquad 14)$$

Die beiden letzten Glieder der Annäherungsformel liefern

$$\frac{1}{2}\mathfrak{S}\, l[f_1\,(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+..g_1}] \qquad 15)$$

und

$$-\mathfrak{S} f_1\,(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)^{a_1+b_1+..g_1} \qquad 16)$$

Als gegeben ist hier zu betrachten, die Anzahl der Atome der verschiedenen Gattungen und die möglichen Verbindungen, welche sie überhaupt eingehen können, also die $a_1\ b_1\ \ .g_\nu$. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit, dass die eine oder andere mögliche chemische Verbindung reichlicher eintritt und diesen oder jenen Zustand annimmt. Die zu bestimmenden Unbekannten sind also die Grössen $N_1, N_2\,..f_1, f_2\,...$ Der Ausdruck 12) enthält keine Unbekannte, sondern bloss gegebenes, ist also als Constante zu betrachten. Ein Zweifel hierüber könnte bloss entstehen, wenn irgend eine mögliche chemische Verbindung gar nicht aufträte, man könnte dann glauben, dass die entsprechenden $a, b, c\,..$ gleich Null zu setzen seien und der Ausdruck 12) eine sprungweise Änderung erfahre. Allein ein solcher Sprung wäre ganz unstatthaft; der Fall, dass eine mögliche chemische Verbindung nicht auftritt, ist also immer als Grenzfall zu betrachten, dass sie nur sehr spärlich auftritt und die entsprechenden a, b, c. sind in der Rechnung zu belassen. Ferner handelt es sich immer um das Verschwinden der Variation von lP. In diese Variation liefert der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ausdruck 15) nur Grössen von der Form $\frac{1}{\varphi}$, da er selbst die Form $Sl\varphi$ hat. Da aber φ gross ist, so ist $\frac{1}{\varphi}$ und folglich auch der Ausdruck 15) zu vernachlässigen. Der Ausdruck 16) ist offenbar gleich $-N_1$, der Ausdruck 14) gleich $(a_1+b_1+\ldots g_1)N_1 l(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)$. Endlich ist der Ausdruck 13), wenn man darin Differentiale einführt, gleich

$$\iint \ldots f_1 lf_1 dx_1 dy_1 dz_1 du_1 dv_1 dw_1 dx_2 \ldots dw_{a_1+b_1+\ldots}$$

Es reducirt sich also von constantem abgesehen, der Ausdruck $l(\varphi_1!\,\chi_1!\,\psi_1!\ldots)$ auf

$$\iint \ldots f_1 lf_1 dx_1 dy_1 dz_1 du_1 dv_1 dw_1 dx_2 \ldots dw_{a_1+b_1+\ldots g_1}+ \\ +(a_1+b_1+\ldots g_1)N_1 l(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)-N_1$$

und nach Formel 9) erhält man abgesehen von constantem

$$-lP=\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha l(a_\alpha!\,b_\alpha!\,c_\alpha!\ldots g_\alpha!)-\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha+$$

$$+\sum_{\alpha-1}^{\alpha=\nu}\iint \ldots f_\alpha lf_\alpha dx_1 dy_1 dz_1 du_1 dv_1 dw_1 dx_2 \ldots dw_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}$$

$$+l(\delta\varepsilon\zeta\eta\vartheta\iota)\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha(a_\alpha+b_\alpha+c_\alpha+\ldots g_\alpha).$$

Nun ist

$$\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} a_\alpha N_\alpha = A,\quad \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} b_\alpha N_\alpha = B \text{ u. s. w.,} \qquad 17)$$

daher der Ausdruck in der letzten Zeile ebenfalls constant und es bleibt:

$$-lP=\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha l(a_\alpha!\,b_\alpha!\,c_\alpha!\ldots)-\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha+$$

$$+\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu}\iint \ldots f_\alpha lf_\alpha dx_1 dy_1 dz_1 du_1 dv_1 dw_1 dx_2 \ldots dw_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}. \qquad 18)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Formel ist insoferne noch von überflüssiger Allgemeinheit, als daselbst die die Zustandsvertheilung charakterisirende Function f ganz willkürlich gelassen ist. Für den uns allein interessirenden Fall, dass sämmtliche Gase sich bei einer mittleren lebendigen Kraft eines Atoms $T = \frac{3}{2h}$ im Wärmegleichgewichte befinden, ist:

$$f_\alpha = \frac{N_\alpha e^{-h(\chi_\alpha + \Lambda_\alpha)}}{\iint \ldots e^{-h(\chi_\alpha+\Lambda_\alpha)} dx_1\, dy_1 \ldots dw_{a^\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}}$$

wobei χ_α der Werth der Kraftfunction, Λ_α der Werth der gesammten lebendigen Kraft aller Atome eines Moleküls im betrachteten Zustande ist. Daher wird

$$J_\alpha = \iint \ldots f^\alpha l f_\alpha\, dx_1\, dy_1 \ldots dw_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha} = N_\alpha l N_\alpha - h N_\alpha \bar{\chi}_\alpha - h N_\alpha \bar{\Lambda}_\alpha -$$

$$- N_\alpha l \iint \ldots e^{-h(\chi_\alpha+\Lambda_\alpha)} dx_1\, dy_1 \ldots dw_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}.$$

Hiebei ist

$$\bar{\chi}_\alpha = \frac{\iint \ldots \chi_\alpha e^{-h\chi_\alpha} d\xi_2\, d\eta_2 \ldots d\zeta_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}}{\iint \ldots e^{-h\chi_\alpha} d\xi_2 d\eta_2 \ldots d\zeta_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}} \qquad 19)$$

$$\bar{\Lambda}_\alpha = \frac{3}{2h}(a_\alpha + b_\alpha + \ldots g_\alpha)$$

$\xi_\alpha \eta_\alpha \ldots$ sind die Coordinaten der Atome eines Moleküls relativ gegen dessen Schwerpunkt. Ferner ist

$$l \iint \ldots e^{-h\Lambda_\alpha} du_1 dv_1 \ldots dw_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha} =$$

$$\frac{1}{2} l \left[\frac{(2\pi)^{3a_\alpha+3b_\alpha+\ldots 3g_\alpha}}{m_1^{3a_\alpha} m_2^{3b_\alpha} \ldots m_k^{3g_\alpha} h^{3a_\alpha+3b_\alpha+\ldots 3g_\alpha}} \right].$$

Letzteres wegen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h\frac{mu^2}{2}} du = \sqrt{\frac{2\pi}{hm}}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

endlich

$$\iint \ldots e^{-h\chi_\alpha} dx_1\, dy_1 \ldots dz_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha} =$$

$$= V \iint \ldots e^{-h\chi_\alpha} d\xi_2\, d\eta_2 \ldots d\zeta_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha},$$

wobei V das gesammte von allen Gasen erfüllte Volumen $m_1, m_2 \ldots$ aber die Massen der Atome erster, zweiter Gattung sind. Mit Rücksicht hierauf wird:

$$J_\alpha = -N_\alpha l \frac{V}{N_\alpha} - N_\alpha l \iint \ldots e^{-h\chi_\alpha} d\xi_2 d\eta_2 \ldots d\zeta_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha} -$$

$$- hN_\alpha \bar{\chi}_\alpha + \frac{3N_\alpha}{2}(a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha) lh$$

$$- \frac{3N_\alpha}{2}(a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha)(1+l2\pi) + \frac{3a_\alpha N_\alpha}{2} lm_1 +$$

$$+ \frac{3b_\alpha N_\alpha}{2} lm_2 + \ldots \frac{3g_\alpha N_\alpha}{2} lm_k.$$

Wegen den Gleichungen 17) liefert die gesammte zweite Zeile nur Constantes in $\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} J_\alpha$ und es liefert die Gleichung 18)

$$-lP = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha l(a_\alpha! b_\alpha! c_\alpha! \ldots g_\alpha!) - \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha l \frac{V}{N_\alpha} +$$

$$+ \frac{3lh}{2}(A+B+C\ldots) - h\sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha \bar{\chi}_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha l \iint \ldots e^{-h\chi_\alpha} d\xi_2\, d\eta_2 .$$

$$d\zeta_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=\nu} N_\alpha [l(a_\alpha! b_\alpha! \ldots g_\alpha!) - 1 - l\frac{V}{N_\alpha} - h\bar{\chi} +$$

$$+ \frac{3lh}{2}(a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha) - l \iint \ldots e^{-h\chi_\alpha} d\xi_2\, d\eta_2 \ldots d\zeta_{a_\alpha+b_\alpha+\ldots g_\alpha}. \quad 20)$$

Um diese Formel sogleich auf den denkbar einfachsten Fall anzuwenden, wollen wir die Dissociation eines Gases mit zweiatomigen Molekülen in einzelne Atome betrachten. Von den A Atomen seien N_1 einzeln, aus den übrigen seien N_2 zweiatomige Moleküle gebildet, so dass

$$A = N_1 + 2N_2.$$

©Akademie d

Die Kraft, welche je zwei Atome in einem Moleküle gegeneinander zieht, sei in der Entfernung ρ derselben, gleich $\frac{\partial \chi(\rho)}{\partial \rho}$, $\chi(\infty)$ sei gleich Null. Unter Voraussetzung anziehender Molekülarkräfte, ist daher $\chi(\rho)$ negativ und bei ungestörter Bewegung zweier Atome $\frac{mv^2}{2} + \chi$ constant. Dann ist für die zweiatomigen Moleküle

$$\iint . e^{-h\chi_2} d\xi_2 \, d\eta_2 . \; = 4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi} \rho^2 \, d\rho \qquad 22)$$

$$\bar{\chi} = \frac{\int_0^\infty \chi e^{-h\chi} \rho^2 \, d\rho}{\int_0^\infty e^{-h\chi} \rho^2 d\rho} \qquad 23)$$

daher

$$-lP = N_1 \left(-l\frac{V}{N_1} + \frac{3lh}{2} - 1\right) + N_2 \left(l2 - l\frac{V}{N_2} - \right.$$

$$\left. - l4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi} \rho^2 \, d\rho - h \frac{\int_0^\infty \chi e^{-h\chi} \rho^2 \, d\rho}{\int_0^\infty e^{-h\chi} \rho^2 d\rho} + 3lh - 1\right)$$

$$= + \frac{3}{2} Alh + N_1 (lN_1 - 1) + N_2 (lN_2 - 1) - AlV + N_2 l2V - h\bar{\chi} N_2 -$$

$$- N_2 l4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi} \rho^2 \, d\rho \qquad 24)$$

Dieser Ausdruck hat die Bedeutung, dass eine gegebene lebende Kraft und Arbeit sich immer so vertheilen wird, dass P ein Maximum, also $-lP$ ein Minimum ist. Fragt man bloss um den Grad der Dissociation in einem gegebenen Volumen, so ist also ausser N_1 und N_2 noch $h = \frac{3}{2T}$ als variabel zu betrachten. Die Bedingungen sind:

$$N_1 + 2N_2 = A, \quad \delta N_1 = -2\delta N_2$$

$$N_2 \bar{\chi} + \frac{3A}{2h} = \text{const.}, \quad \delta(N_2 \bar{\chi}) - \frac{3A\delta h}{h^2} = 0.$$

Die Variation von 24) ist

$$\frac{3A\delta h}{2h} - 2lN_1 \delta N_2 + lN_2 \delta N_2 + l2V\delta N_2 - N_2 \bar{\chi} \delta h - h\delta(N_2 \bar{\chi}) -$$

$$- \delta N_2 \, l4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi} \rho_2 \, d\rho + N_2 \bar{\chi} \delta h = 0,$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

daher gemäss der Verbindungsgleichungen:

$$lN_2 - 2lN_1 + l2V - l4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho = 0 \quad \frac{N_2}{N_1^2} = \frac{2\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho \qquad 25)$$

welche Gleichung also die Beziehung zwischen der Anzahl der verbundenen und einzelnen Atome angibt. Wenn sich ClH in Cl und H dissociiren würde, so wäre $a_1 = 1$, $b_2 = 1$, $a_3 = b_3 = 1$, daher hätte die später folgende Determinante 28) den Werth

$$\begin{vmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

woraus folgt:

$$P_1 + P_2 = P_3$$

$$lN_1 + lN_2 - lV = lN_3 - l4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho$$

$$\frac{N_3}{N_1 N_2} = \frac{4\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho.$$

Betrachten wir ferner den schon früher erwähnten Fall, dass ein zweiatomiges sich in zwei zweiatomige Gase ClH in ClCl und HH dissociirt

$$N_3 + 2N_1 = A, \quad N_3 + 2N_2 = B$$

so ist

$$a_1 = b_2 = 2, \quad a_3 = b_3 = 1,$$

sei

$$\chi_1 = \varphi, \ \chi_2 = \psi, \ \chi_3 = \chi,$$

so wird

$$-lP = \frac{3lh}{2}(A+B) + N_1(lN_1 - 1) + N_2(lN_2 - 1) + N_3(lN_3 - 1) - \left(\frac{A+B}{2}\right) lV + (N_1 + N_2) l2$$

$$-h(N_1\bar{\varphi} + N_2\bar{\chi} + N_3\bar{\psi}) - N_1 l4\pi \int_0^\infty e^{-h\varphi}\rho^2 d\rho - N_2 l4\pi \int_0^\infty e^{-h\psi}\rho^2 d\rho - N_3 l4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho.$$

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bedingungen des Minimums sind:

$$\delta N_1 = -\frac{1}{2}\delta N_3,\ \delta N_2 = -\frac{1}{2}\delta N_3$$

$$N_1\bar{\varphi}+N_2\bar{\psi}+N_3\bar{\chi}+(A+B)\frac{3}{2h} = \text{const.}$$

Mit Rücksicht auf diese Bedingungen liefert die Gleichung $\delta lP = 0$ folgendes:

$$lN_1 - l4\pi\int_0^\infty e^{-h\varphi}\rho^2 d\rho + lN_2 - l4\pi\int_0^\infty e^{-h\psi}\rho^2 d\rho =$$

$$= lN_3 - l4\pi\int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho$$

$$\frac{N_3^2}{4N_1N_2} = \frac{(\int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho)^2}{\int_0^\infty e^{-h\varphi}\rho^2 d\rho \times \int_0^\infty e^{-h\psi}\rho^2 d\rho} \qquad 27)$$

Es hat keine Schwierigkeit, auch das Minimum des allgemeinen Ausdruckes 20) zu finden, wozu die Bedingungsgleichungen

$$\sum N_\alpha a_\alpha = A,\ \sum N_\alpha b_\alpha = B.\ .1)\ \sum E_\alpha\bar{\chi}^\alpha + (A+B+..)\frac{3}{2h} = \text{const.}$$

gehören.

Mit Rücksicht auf die letzte Bedingung folgt zunächst:

$$\delta(-lP) = \sum \delta N_\alpha[l(a_\alpha!\,b_\alpha!\,.\,) + lN_\alpha - lV -$$
$$-l\iint..e^{-h\chi_\alpha}d\xi_2\,d\chi_2\ .d\zeta^{a_\alpha+b_\alpha+..}].$$

Bezeichnet man den Ausdruck in der eckigen Klammer mit P_α und berücksichtigt, dass $\Sigma a_\alpha\delta N_\alpha = \Sigma b_\alpha\delta N_\alpha = .\ .= 0$ sein muss, so folgt für das Verschwinden von $\delta(-lP)$ die Bedingung:

$$\begin{vmatrix} P_1, & P_2..P_\nu \\ a_1, & a_2. \\ b_1, & b_2. \end{vmatrix} = 0. \qquad 28)$$

Bezeichnen wir die Zahl der verschiedenen Atomgattungen $A, B.$ mit μ, so hat obige Determinante $\mu+1$ Vertikalreihen, repräsentirt also $\nu-\mu$ Gleichungen; aus diesen und den μ Glei-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

chungen $\Sigma a_\alpha N_\alpha = \Sigma b_\alpha N_\alpha = \quad = 0$ folgen die Unbekannten N_1, N_2, N_ν. Ist $\mu > \nu$, so sind jedenfalls einige der Gleichungen 1) eine Folge der übrigen und sind nur solche $a, b, c \ldots$ in die Determinante aufzunehmen, welche von einander unabhängigen Gleichungen entsprechen.

Wir wollen nun zunächst den Fall, worauf sich Formel 25) bezieht, in einer anderen Weise behandeln. Wir denken uns das ganze Gefäss vom Volumen V in $\frac{1}{\omega}$ gleiche Fächer vom Volumen $v = \omega V$ getheilt. Die theilweise der Dissociation unterworfene Gasmasse, welche sich in diesem Gefässe befindet, denken wir uns durch Vermittlung einer unendlich dünnen Scheidewand mit einer noch weit grösseren Gasmasse von der Temperatur $T = \frac{3}{2h}$ im Wärmegleichgewichte. Wäre im ganzen Gefässe V die Kraftfunction für alle Atome constant, würde also keines der Atome irgend eine Wirkung erfahren, so wäre die Wahrscheinlichkeit, dass irgend ein Atom sich in irgend einem Volumelemente befindet, einfach der Grösse des betreffenden Volumelementes proportional.[1] Wären nur zwei Atome im Gefässe, so wollen wir mit (2) die Wahrscheinlichkeit bezeichnen, dass beide in demselben Fach sind, mit (11), dass sie in verschiedenen Fächern sind. Es ist dann $(2) = \omega$, $(11) = 1-\omega$. Wären drei Atome im selben Gefässe, so wäre die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei im selben Fache sind $(3) = \omega^2$, die Wahrscheinlichkeit, dass zwei in demselben, dass dritte in einem anderen Fache ist, hat den Werth $(12) = (2).(1-\omega)+2\omega.(11) = 3\omega(1-\omega)$ die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei in verschiedenen Fächern seien, ist $(111) = (1-\omega)(1-2\omega)$. Dieselben Bezeichungen wollen wir auch auf den Fall anwenden, dass beliebig viel Atome vorhanden sind. Da die Wahrscheinlichkeit $(a_1 a_2 a_3 \ldots a_n)$ dann jedenfalls den Factor $\omega a_1+a_2+\ldots+a_n-n(1-\omega)(1-2\omega)\ldots(1-n\omega+\omega)$ hat, so handelt es sich nur mehr um den Coëfficienten dieses Ausdruckes. In der folgenden kleinen Tabelle sind oben immer die Wahr-

[1] Vergl. meine weiteren Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

scheinlichkeiten, unten die zugehörigen Coëfficienten zusammengestellt:

(4)	(13)	(22)	(112)	(1111)	(5)	(14)	(23)	(11 3)	(122)	(1112)
1	4	3	6	1	1	5	10	10	15	10

(11111)
1

(6)	(15)	(24)	(33)	(114)	(123)	(222)	(1113)	(1122)
1	6	15	10	15	60	15	20	45

(11112)	(111111)
15	1

(7)	(16)	(25)	(34)	(115)	(124)	(133)	(223)	(1114)
1	7	21	35	21	105	70	105	35

(1123)	(1222)	(11113)	(11122)	(111112)	(1111111)
210	105	35	105	21	1

Die Wahrscheinlichkeit $(\underbrace{111\ldots}_{N_1\text{mal}}\underbrace{222\ldots}_{N_2\text{mal}})$ soll mit $f(N_1, N_2)$ der dazu gehörige Coëfficient mit $c(N_1, N_2)$ bezeichnet werden, so dass

$$f(N_1,N_2) = c(N_1,N_2).\omega^{N_2}(1-\omega)(1-2\omega)(1-3\omega)\ldots(1-N_1\omega-N_2\omega+\omega).$$

Dann ist gemäss des Bildungsgesetzes der Coëfficienten

$$c(N_1.\ N_2) = c(N_1-1, N_2)+(N_1+1)c(N_1+1, N_2-1)$$

woraus leicht folgt

$$c(N_1 N_2) = \frac{(N_1+2N_2)!}{2^{N_2}N_1!\,N_2!}$$

daher

$$f(N_1, N_2) = \frac{(N_1+2N_2)!}{2^{N_2}N_1!\,N_2!}\omega^{N_2}(1-\omega)(1-2\omega)..(1-N_1\omega-N_2\omega+\omega). \quad 28^a)$$

Für den Fall, dass zwei Atome eines Moleküls gar keine Kräfte aufeinander ausüben würden und dass man sie dann als chemisch verbunden betrachten würde, wenn sie beide innerhalb eines Volumen $v = \omega V$ lägen, dagegen nicht als chemisch verbunden, wenn sie weiter entfernt wären, wäre diess zugleich die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wahrscheinlichkeit, dass N_2 Atome zu zweien chemisch verbunden, N_1 Atome aber einzeln im Gefässe V vorhanden sind. Wir haben noch den chemischen Kräften Rechnung zu tragen, was in folgender Weise geschieht. Wir denken uns den Schwerpunkt eines Atoms gegeben und den ganzen Raum v, in welchem dann ein zweites Atom liegen muss, damit es mit dem ersten chemisch verbunden sei, in sehr viele Theile getheilt; im Theile v_k sei χ_k der Werth der Kraftfunction, welche den zwischen den Atomen wirksamen chemischen Kräften entspricht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass das zweite Atom im Raume v_k liegt gleich $v_k e^{-h\chi_k}$ statt v_k zu setzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass das zweite Atom überhaupt mit dem ersten verbunden ist, also im Raume v liegt, ist also gleich

$$\sum_r v_k e^{-h\chi_k} = 4\pi \int_0^\infty e^{-h\chi_\rho} \rho^2 d\rho$$

statt v zu setzen.

Mit Rücksicht auf die chemischen Kräfte ist also in Formel 28[a])

$$\left[\frac{4\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\chi_\rho}\rho^2 d\rho\right]^{N_2} \qquad 28^b)$$

für ω^{N_2} zu setzen. Die chemischen Kräfte sollen zugleich so beschaffen sein, dass ein gleichzeitiges Vorhandensein dreier Atome im Raume v vollkommen ausgeschlossen ist. Dann ist also die Wahrscheinlichkeit, dass N_2 Atome chemisch verbunden, N_1 einzeln seien gleich

$$W = \frac{(N_1+2N_2)!}{2^{N_2}N_1!\,N_2!}(1-\omega)(1-2\omega)\ldots(1-N_1\omega-N_2\omega+\omega)\cdot \left[\frac{4\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\chi_\rho}\rho^2 d\rho\right]^{N_2}. \qquad 29)$$

Wir setzen nun

$$(1-\omega)(1-2\omega)\ldots(1-N_1\omega-N_2\omega+\omega) = \omega^{N_1+N_2}\cdot \frac{1}{\omega}\left(\frac{1}{\omega}-1\right)\left(\frac{1}{\omega}-2\right)\left(\frac{1}{\omega}-N_1-N_2+1\right) = \omega^{N_1+N_2}\frac{\left(\frac{1}{\omega}\right)!}{\left(\frac{1}{\omega}-N_1-N_2\right)!}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ferner benützen wir die Annäherungsformel

$$x! = \sqrt{2\pi x}\cdot\left(\frac{x}{e}\right)^x$$

und erhalten:

$$W = \frac{(N_1+2N_2)!\,\omega^{N_1+N_2}e^{\frac{1}{\omega}}\frac{1}{\omega}!\left[\frac{4\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\gamma\rho^2}d\rho\right]^{N_2}}{2^{N_2}\sqrt{2\pi}^{\frac{1}{\omega}}\,N_1^{N_1+\frac{1}{2}}N_2^{N_2+\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{\omega}-N_1-N_2\right)^{\frac{1}{\omega}-N_1-N_3+\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{(N_1+2N_2)!\left[\frac{4\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\gamma\rho^2}d\rho\right]^{N_2}}{2^{N_2}N_1^{N_1+\frac{1}{2}}\cdot N_2^{N_2+\frac{1}{2}}[1-\omega(N_1+N_2)]^{\frac{1}{\omega}-N_1-N_2+\frac{1}{2}}}$$

$\omega(N_1+N_2)$ verhält sich zu eins, wie der von den Molekülen erfüllte Raum zum ganzen Gefässvolum; ist also klein gegen eins; daher

$$[1-\omega(N_1+N_2)]^{\frac{1}{\omega}} = e^{-(N_1+N_2)}$$

$$[1-\omega(N_1+N_2)]^{\frac{1}{\omega}-N_1-N_2+\frac{1}{2}} = (e^{-N_1-N_2})^{1-\omega N_1-\omega N_2+\frac{\omega}{2}}$$

Es ist also

$$-lW = -l(N_1+2N_2)! - N_2\,l\frac{2\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\gamma\rho^2}d\rho + \left(N_1+\frac{1}{2}\right)lN_2 +$$
$$+\left(N_2+\frac{1}{2}\right)lN_2 - N_1 - N_2 + (N_1+N_2)^2\omega.$$

Sucht man das Minimum von W, also δW, so liefert

$$\delta\left(\frac{1}{2}\,lN_1\right) = \frac{1}{2N_1}\,\delta N_1,\ \delta\left(\frac{1}{2}\,lN_2\right) = \frac{1}{2N_2}\,\delta N_2,\ \delta[(N_1+N_2)^2\omega] =$$
$$= (N_1+N_2)\,\omega\,(\delta N_1+\delta N_2)$$

alle diese Glieder liefern daher verschwindendes und man kann setzen

$$-lW = -l(N_1+2N_2)! - N_2\,l\frac{2\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\gamma\rho^2}d\rho +$$
$$+N_1(lN_1-1)+N_2(lN_2-1). \qquad 30)$$

Das erste Glied rechts ist übrigens constant.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Minimum dieses Ausdruckes ist in anderer Weise zu verstehen, als das der Ausdrücke 20), 24) und 26). Da nämlich jetzt das Gas immer mit einer weit grösseren Gasmasse von constanter Temperatur $T = \frac{3}{2h}$ in Verbindung ist, so ist h constant und bloss N_1 und N_2 variabel und der Bedingung $N_1 + 2N_2 = A$ unterworfen. Es wird also

$$\delta(-lW) = [lN_2 - 2lN_1 - l\frac{2\pi}{V}\int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho]\delta N_2.$$

Das Verschwinden dieses Ausdruckes führt genau wieder auf die Bedingungsgleichung 25).

Um diese Formeln an einem praktischen Beispiele zu prüfen, wollen wir sie auf die Dissociation der Untersalpetersäure N_2O_4 in $NO_2 + NO_2$ anwenden; dann ist $a_1 = 1$, $b_1 = 2$, $a_2 = 2$, $b_2 = 4$, daher liefert die Gleichung (28)

$$\begin{vmatrix} P_1 & P_2 \\ 1 & 2 \end{vmatrix} = 0, \quad P_2 = 2P_1$$

$$l(2!\,4!) + lN_2 - l\iint e^{-h\chi_2}\, d\xi_2\, d\eta_2 \,.\quad .\, d\zeta_6 =$$

$$2l\,1!\,2! + 2lN_1 - lV - 2l\iint \quad .\, e^{-h\chi_1}\, d\xi_2\, d\eta_2 \,.\quad .\, d\zeta_3,$$

$$\frac{N_1^2}{N_2} = V\frac{1^2(\iint\,..\,e^{-h\chi_1}\, d\xi_2\, d\eta_2\,..\,d\zeta_3)^2}{\iint e^{-h\chi_2}\, d\xi_2\, d\eta_2\,..\,d\zeta_6} \qquad 30\,a)$$

Diese Formel stimmt in ihrer Form vollkommen überein mit der Formel (25); nur dass der nur von der Temperatur abhängige Factor von V auf der rechten Seite eine etwas andere Form hat. Es ist übrigens höchst wahrscheinlich, dass bei der Dissociation der Untersalpetersäure die Stickstoff- und Sauerstoffatome sich nicht willkürlich untereinander vermischen, sondern dass die Gruppe NO_2 (wir wollen sie ein Untersalpetersäureatom nennen) immer gerade wie ein wirkliches Atom vereint bleibt und sich immer wechselweise von einer gleichen Gruppe trennt und wieder mit einer gleichen Gruppe zu einem Untersalpetersäuremolekül (N_2O_4) vereinigt.

In diesem Falle spielt ein Untersalpetersäureatom genau dieselbe Rolle wie das Atom eines Grundstoffs und wir können

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Formel (25) vollkommen unverändert beibehalten. $\chi(\rho)$ ist eine negative Grösse und stellt mit negativen Zeichen genommen die Arbeit dar, welche erforderlich ist, um die Schwerpunkte zweier Untersalpetersäureatome aus der Entfernung ρ in unendliche Entfernung zu bringen. Wir wollen unter A immer die auf die Gewichtseinheit entfallende Anzahl von Untersalpetersäureatomen verstehen.

Setzen wir dann:

$$\frac{1}{\sigma} = 8\pi \int_0^\infty e^{-h\chi} \rho^2 d\rho \qquad 31)$$

so ist

$$\frac{N_1^2}{N_2} = 4\sigma v \qquad 32)$$

$$N_1 + 2N_2 = A \qquad 33)$$

v ist dabei das Volumen der Gewichtseinheit der im Dissociationsgleichgewichte befindlichen Untersalpetersäure bei der Temperatur T und dem Drucke p. Aus den Gleichungen 32 und 33 folgt zunächst:

$$N_1^2 = 2\sigma v(A - N_1) \qquad 34)$$

$$N_1 = -\sigma v + \sqrt{\sigma^2 v^2 + 2\sigma v A} \qquad 35)$$

$$N_2 = \frac{A}{2} + \frac{\sigma v}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\sigma^2 v^2 + 2\sigma v A}$$

nun ist bekanntlich

$$pv = \frac{2}{3}(N_1 + N_2)T \qquad 36)$$

Hier ist T die mittlere lebendige Kraft der progressiven Bewegung eines Moleküls; da dieselbe nicht direct der Beobachtung zugänglich ist, so wollen wir $T = 3\varepsilon \frac{t}{2}$ setzen, wobei t die vom absoluten Nullpunkte an gezählte nach Celsiusgraden gemessene Temperatur ist. Die Gleichung (36) geht dann über in:

$$pv = (N_1 + N_2)\varepsilon t \qquad 37)$$

Die Gleichung (37) gilt übrigens mit einem und demselben Werthe der Constanten für jedes beliebige Gas, sobald p der Druck, v das Volumen der Gewichtseinheit und $N_1 + N_2$ die Anzahl

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Moleküle desselben in der Gewichtseinheit bedeuten. Nach unserer Annahme sind beim Drucke p und der Temperatur t in der Gewichtseinheit N_2 undissocirte Untersalpetersäuremoleküle vorhanden, während $\frac{N_1}{2}$ Moleküle sich in zwei Untersalpetersäure gespalten haben, so dass also im Ganzen N_1 Untersalpetersäureatome in der Gewichtseinheit enthalten sind. Bezeichnen wir daher mit q den Quotienten der gesammten vor der Dissociation vorhandenen Anzahl $\frac{A}{2}$ der Untersalpetersäuremoleküle in die Anzahl $\frac{N_1}{2}$ der jetzt zersetzten Moleküle, so ist

$$q = \frac{N_1}{A}$$

daher nach Gleichung 34)

$$q^2 = \frac{2\sigma v}{A}(1-q) \qquad 38)$$

oder nach Gleichung 37), welche sich in die Form

$$\frac{2v}{A} = \frac{\varepsilon t}{p}\left(1+\frac{N_1}{A}\right) \qquad 39)$$

schreiben lässt

$$q^2 = \frac{\varepsilon\sigma t}{p}(1-q^2). \qquad 40)$$

Da σ bloss Function der Temperatur sein kann, so gibt die Gleichung (40) ohne weiters das Gesetz, nach welchem die Grösse q vom Druck abhängt. Um auch deren Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, muss noch eine Hypothese zu Hilfe gezogen werden, welche nicht in voller Strenge richtig ist. Bevor ich hiezu übergehe, will ich prüfen, was aus dem zweiten Hauptsatze allein für das Dissociationsproblem für Schlüsse gezogen werden können. Sei dQ das auf umkehrbarem Wege der in Dissociationsgleichgewicht befindlichen Gewichtseinheit Untersalpetersäure zugeführte Wärmedifferential, so können wir setzen:

$$dQ = (N_1\alpha + N_2\beta)\,dt - I\gamma\,dN_2 + Ipdv. \qquad 41)$$

Dabei ist γ der zur Dissociation eines Untersalpetersäuremoleküls nothwendige Arbeitsaufwand, I das thermische Arbeits-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

äquivalent, α, β, γ können nur Functionen der Temperatur sein. In der Gleichung (41) ist der erste Hauptsatz bereits enthalten derselbe kann also nichts Neues lehren. Dagegen liefert der zweite Hauptsatz allerdings eine Relation zwischen den hier vorkommenden Grössen. Wenden wir ihn in der Formel

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_t = It\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \qquad 42)$$

an, so erhalten wir aus der Gleichung (41)

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_t = Ip - I\gamma\left(\frac{dN_2}{dv}\right)_t$$

ferner liefert wegen $dN_1 = -2dN_2$ der Gleichung 37)

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{(N_1+N_2)\varepsilon}{v} - \frac{\varepsilon t}{v}\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_v$$

Die Substitution dieser Werthe in Gleichung 42) aber liefert:

$$v\left(\frac{dN_2}{dv}\right)_t - \frac{\varepsilon t^2}{\gamma}\left(\frac{dN_2}{dt}\right)_v = 0$$

woraus folgt:

$$N_2 = f[ve^{\int\frac{\gamma dt}{\varepsilon t^2}}], \qquad 44)$$

über die Natur der Function f kann jedoch aus dem zweiten Hauptsatze allein nichts gefolgert werden. Dass unsere Gleichungen, obwohl sie viel mehr aussagen als der zweite Hauptsatz, nicht mit letzteren im Widerspruche stehen, sieht man in folgender Weise; es ist:

$$\frac{1}{\sigma} = 8\pi\int_0^\infty e^{-h\chi}\rho^2 d\rho \qquad 45)$$

daher

$$\frac{1}{\sigma^2}\frac{d\sigma}{dh} = 8\pi\int_0^\infty \chi e^{-h\chi}\rho^2 d\rho$$

und wegen $\frac{3}{2T} = h.$

$$-\frac{2T^2}{3\sigma^2}\frac{d\sigma}{dt} = 8\pi\int_0^\infty \chi e^{-h\chi}\rho^2 d\rho$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

daher

$$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{3}{2T^2}\bar{\chi}. \qquad 46)$$

Um zwei Untersalpetersäuren von einander zu trennen, muss deren Kraftfunction im Mittel von $\bar{\chi}$ auf den Werth 0 gebracht werden; es ist also $-\bar{\chi}$ die früher mit γ bezeichnete Grösse, daher

$$\frac{1}{\sigma}\frac{3\varepsilon d\sigma}{2dT} = \frac{9\varepsilon^2\gamma}{4T^2}\quad\frac{1}{\varepsilon}$$

$$\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\gamma}{\varepsilon t^2},\quad \sigma = e^{\int\frac{\gamma dt}{\varepsilon t^2}} \qquad 47)$$

und in der That fanden wir N_2 als eine Function von $v \times \sigma$.

Die letzten Betrachtungen führen auf eine einfache Annahme über die Abhängigkeit der Grösse v von der Temperatur. Es lehrt nämlich die Erfahrung, dass die Verbindungswärme zweier Stoffe nur unbedeutend mit der Temperatur, welche die Stoffe vor und nach geschehener Verbindung besitzen, variirt, dass also die Grösse $\gamma = -\bar{\chi}$ nahezu von der Temperatur unabhängig ist, woraus folgt:

$$\sigma = Be^{-\frac{\gamma}{\varepsilon t}}. \qquad 48)$$

Substituirt man diesen Werth in die Gleichung 40) und setzt

$$\varepsilon B = a,\qquad \frac{\gamma}{\varepsilon l 10} = b \qquad 49)$$

so folgt:

$$\frac{q^2}{1-q^2} = \frac{at}{p}10^{-\frac{t}{t}}$$

$$q = \sqrt{\frac{1}{1+\frac{p}{at}10^{\frac{b}{t}}}} \qquad 50)$$

Das Problem der Dissociation wurde meines Wissens auf theoretischem Wege zuerst von Gibbs gelöst. (Transact. of t. Connect. Acad. vol III, part I, americain journal of science vol XVIII Jahr 1879), welcher nach einer gänzlich verschiedenen Methode eine Formel ableitete, die sich von der hier entwickelten nicht wesentlich unterscheidet. Je nachdem man annimmt, die auf die Gerwichteinheit bezogenen specifischen Wärmen seien

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Functionen der Temperatur, oder constant, oder nebst dem sei noch ihr Werth für die Verbindung die Summe der Werthe für die Bestandtheile, erhält man meine allgemeine oder Gibbs's oder meine speciellste Formel. Später gelangte wieder auf anderem Wege van der Waals zu genau derselben Formel (Verslagen en Medelingen der k. Akad. v. Wetenschapen, 2. Reeks, 15. deel). Ein Theil des Problems, die Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Drucke wurde schon lange vor allen angeführten Arbeiten von Guldberg und Waage gelöst (Etudes sur les affinites chimiques 1867, Kolbes Journal für praktische Chemie, Bd. 19, p. 69). Die Übereinstimmung des Resultates, auf welches meine Methode führt, mit den angeführten, scheint mir eine Bestätigung für die Richtigkeit meiner Methode zu sein.

Obwohl bereits Gibbs ausführliche Vergleichungen mit der Erfahrung angestellt hat, glaubte ich doch der Abweichung im Werthe der Gibbs'schen Constanten B' wegen auch die Formel 50) mit den Beobachtungen von Deville und Troost[1] vergleichen zu sollen. Da bei diesen Beobachtungen der Druck p nahe constant war, so war $\frac{a}{p}$ ebenfalls constant und ich setzte es gleich 1970270:

$$\log \frac{a}{p} = 6{\cdot}294525.$$

Der Constanten b ertheilte ich den Werth 3080. Ich bemerke, dass diese Werthe nur beiläufig durch Versuch gefunden wurden und eine kleine Correctur derselben die Übereinstimmung vielleicht noch erheblich grösser machen könnte. Da bei den Beobachtungen Devilles der Druck beiläufig 755·5 Mm. betrug, so folgt hieraus

$$\log a = 9{\cdot}1727595.$$

In der folgenden Tabelle sind die nach meiner Formel berechneten Werthe von q mit den von Deville und Troost gefundenen zusammengestellt; man sieht, dass die Übereinstimmung eine vollkommen befriedigende ist, es scheint also in diesem Falle unsere Annahme berechtigt zu sein, dass innerhalb

[1] Compt. rend. 64, 237; Jahresber. für Chemie f. 1867, 177. Naumann Thermochemie pag. 117.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der hier vorkommenden Temperaturgrenzen die Dissociationswärme eines Untersalpetersäuremoleküles nahe constant ist.

Temperatur	$100q$ beob.	$100\,q$ berechn.	Diff.
26·7°	19·96	18·10	−1·86
35·4	25·65	25·17	−0·48
39·8	29·23	29·40	+0·17
49·6	40·04	40·26	+0·22
60·2	52·84	53·47	+0·63
70·0	65·57	65·57	0·00
80·6	76·61	76·82	+0·21
90·0	84·83	84·41	−0·42
100·1	89·23	90·07	+0·84
111·3	92·67	94·41	+1·74
121·5	96·23	96·28	+0·05
135·0	98·69	97·96	−0·73

Ich habe ferner auf die Beobachtungen Alexander Neumann's[1] nach derselben Formel mit denselben Werthen der Constanten berechnet; da bei diesen Beobachtungen auch der Druck variabel ist, so konnte natürlich nur a, nicht aber $\frac{a}{p}$ als constant angenommen werden. Folgende Tabelle gibt das Resultat.

Temperatur	Druck	$100q$ beob.	$100q$ berech.	Diff.
− 6°	125·5	5·6	10·1	4·5
− 5°	123	6·7	10·7	4·0
− 3	84	8·9	14·2	5·3
− 1	153	10·8	11·7	0·9
+ 1	138	11·9	13·6	1·7
+ 2·5	145	11·9	14·2	2·3
+ 4	172·5	11·6	14·6	3
+10·5	163	16·5	19·3	2·8
+11	190	15·2	18·3	3·1
+14·5	175	20·9	22·2	1·3
+16	228·5	20·0	20·8	0·8
+16·5	224	23·7	21·4	−2·3
+16·8	172	24·7	24·6	−0·1

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 2045 Jahresber. für Chemie f. 1878, 120. Dessen Thermochemie pag. 127.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Temperatur	Druck	$100q$ beob.	$100q$ berech.	Diff.
+17·5	172	26·2	25·3	—0·9
+18	279	17·3	20·6	3·3
+18·5	136	29·8	29·4	—0·4
+20	301	17·8	21·5	3·7
+20·8	153·5	29·3	30·4	1 1
+21·5	161	33·7	30·6	—3·1
+22·5	101	39·0	39·0	0
+22·5	136·5	35·3	34·1	—1·2

Die Übereinstimmung ist hier bedeutend schlechter, doch ist es auffallend, dass einige Zahlen sehr gut, andere, bei denen weder Druck noch Temperatur bedeutend verschieden war, wieder sehr schlecht stimmen. Es scheint mir daher vorläufig noch nicht ausgemacht, ob meine Formel für niedrige Temperaturen, wie sie grösstentheils bei Naumann vorkommen, unrichtig wird. Neue Beobachtungen, namentlich solche, bei denen die Temperatur möglichst constant und nur der Druck veränderlich wäre, wären jedenfalls sehr erwünscht.[1] Ich will hier noch einige Bemerkungen über die physikalische Bedeutung der Constanten a und b folgen lassen. Zunächst ist:

$$b = \frac{\gamma}{\varepsilon l 10} = \frac{\frac{A\gamma}{2}}{\frac{A\varepsilon l 10}{2}}$$

hiebei ist: $\frac{Al\gamma}{2}$ die zur Dissociation eines Kilos Untersalpetersäure erforderliche Wärme. Bezeichnen wir dieselbe mit $\frac{y \text{ Cal.}}{1 \text{ Kil.}}$, so ist also wegen

$$I = \frac{1 \text{ Cal.}}{430 \text{ Kilo } Met.}; \quad \frac{A\gamma}{2} = y \,.\, 430 \; Met. \qquad 49)$$

Bezeichnet ferner $v = \frac{1}{d}$ das Volumen, welches nach Avogadros Gesetz ein Kilo undissocirten Untersalpetersäuregases

[1] Ich bemerke diesbezüglich noch, dass Naumann selbst (Thermochemie pag. 127) bemerkt, dass er die Dichte des N_2O_4 Dampfes wahrscheinlich zu gross fand, was die grösseren wenig, die kleineren stark herabdrücken musste, also qualitativ jedenfalls die Unterschiede zwischen Beobachtung und Rechnung erklärt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bei 274° C. und dem Normalbarometerstande einnehmen würde, so ist nach Gleichung 37)

$$\frac{A}{2}\varepsilon = \frac{pv}{274°} = \frac{10334 \text{ Kilo}}{(Met)^2 274° d} = \frac{10334\, met}{1.293.274°}\,\frac{28{\cdot}94}{M} \qquad 50)$$

wegen

$$d = \frac{1{\cdot}293 \text{ Kilo}}{Met^3}\,\frac{M}{28{\cdot}94}$$

wobei M das Molekulargewicht der undissocirten Untersalpetersäure bezogen auf $H_2 = 2$ also gleich 92 ist.

Wir finden also:

$$b = \frac{430.1{\cdot}293.274° y}{10334 l 10}\,\frac{M}{28{\cdot}94} \qquad 51)$$

Die Beobachtung ergab $b = 3080$; es würde also folgen

$$y = 151{\cdot}3 \qquad 52)$$

Auch der Constanten a würde eine physikalische Bedeutung zukommen; obwohl dieselbe gegenwärtig wegen unserer Unbekanntschaft mit dem Wirkungsgesetze der Moleküle noch ziemlich zweifelhaft ist, so will ich doch einige vorläufige Bemerkungen schon jetzt darüber machen. Das Integrale der Formel 45) setzt voraus, dass ein Untersalpetersäureatom nach allen Richtungen gleich beschaffen ist. Diese Annahme, schon bei chemischen Elementen unwahrscheinlich, ist im vorliegenden Falle ganz sicher falsch. Wir müssen also jedenfalls auf die Formel 30 a) zurückgreifen und setzen:

$$\frac{N_1^2}{N_2} = 4\sigma v \qquad \sigma = \frac{3\left(\int\int \quad . e^{-h\chi_1}\, d\xi_2 d\eta_2 . \quad . d\zeta_3\right)^2}{\int\int e^{-h\chi_2}\, d\xi_2 d\eta_2 . \quad . . d\zeta_6} \qquad 53)$$

wobei freilich der numerische Coëfficient ein anderer würde, wenn man keine unbedingte Umsetzbarkeit der Stickstoff- und Sauerstoffatome in den Untersalpetersäuremolekülen annimmt; ich will jedoch gegenwärtig hierauf nicht eingehen, da ja die folgenden Schlüsse ohnedies nur auf qualitative, nicht aber quantitative Resultate abzielen. Bezeichnen wir den Werth des sechsfachen Integrales, welches im Zähler der Formel 53) in der Klammer steht, erstreckt über alle Lagen des Atoms, für welche eine mit dem Atome fix verbundene Gerade eine im Raume fixe Kugel vom Radius 1 innerhalb eines sehr kleinen Flächenelements $d\mathfrak{S}$

©Akademie d

durchschneidet, mit $id\vartheta$, also den ganzen Werth dieses Integrales mit $4\pi i$, so wird die Bedingung, dass $\bar{\chi}$ constant ist, am einfachsten in folgender Weise realisirt. Wir denken uns das erste Atom eines Untersalpetersäuremoleküls vollkommen fix und undrehbar und nehmen folgendes an; wenn der Schwerpunkt des zweiten Atoms in einem bestimmten Raume ω liegt und eine mit dem zweiten Atome fix verbundene Gerade eine im Raume fixe Kugel vom Radius 1 in einem beliebigen Punkte eines Flächenstückes vom Flächenraume ϑ durchsetzt, so soll χ einen nahen constanten sehr grossen negativen Werth χ besitzen. Bei dieser relativen Lage sollen also die beiden Atome chemisch verbunden sein. Für alle anderen Lagen sei χ nahe gleich 0 oder positiv. Dann wird das Integrale im Nenner der Formel 53) für das eine Atom den Werth $4\pi i$, für das andere aber den Werth

$$ie^{-h\bar{\chi}} \iiiint dx_4\, dy_4\, dz_4\, d\vartheta = \vartheta\omega ie^{-h^-},$$

haben, wobei x_4, y_4, z_4 die Coordinaten des Schwerpunktes des zweiten Untersalpetersäureatoms sind, $d\vartheta$ ist das Flächenelement, in welchem die mit dem Atome fix verbundene Gerade die Oberfläche der erwähnten Kugel trifft, und ich bemerke noch, dass selbstverständlich die Gerade durch das Centrum der Kugel gehen muss. Es besitzt daher das 15-fache Integral im Nenner der Formel 53) den Werth $4\pi\vartheta\omega i^2 e^{-h\bar{\chi}}$, woraus folgt

$$\sigma = \frac{12\pi}{\vartheta\omega}\, e^{-\frac{\bar{\chi}}{\varepsilon t}};$$

aus Gleichung 48) folgt

$$B = \frac{12\pi}{\vartheta\omega}$$

und daher aus Gleichung 49)

$$a = \frac{12\pi\varepsilon}{\vartheta\omega}$$

Multiplicirt man Zähler und Nenner mit $\frac{A}{2}$, so erhält ersterer nach Gleichung 50) den Werth

$$\frac{12\pi 10334 Met}{1\cdot 293\,.\,274^\circ} \quad \frac{28\cdot 94}{M}$$

der Nenner verwandelt sich in $\frac{A\omega}{2}\vartheta$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir wollen nun folgenden Begriff einführen: Wir denken uns ein Kilo undissocirter Untersalpetersäure. In einem Moleküle denken wir uns ein Atom festgehalten; den gesammten Raum, worin sich dann der Schwerpunkt des anderen Atoms befinden kann, ohne dass die Verbindung gelöst wird, bezeichnen wir mit ω, diese Grösse denken wir uns für alle in dem Kilo enthaltenen Moleküle gebildet und bezeichnen die Summe aller dieser ω mit $\Omega\frac{Met^3}{\text{Kilo}}$. Ferner bezeichnen wir mit $\frac{\vartheta}{4\pi}$ das Verhältniss aller Richtungen, welche bei festgehaltenem ersten Atome das zweite Atom in der chemischen Verbindung N_2O_4 haben kann zu allen möglichen Richtungen im Raume überhaupt. Dann ist:

$$\frac{A}{2}\omega\vartheta = 4\pi\Omega\frac{\vartheta}{4\pi}\frac{Met^3}{\text{Kilo}}$$

und man erhält also

$$a = \frac{3.10334\,\text{Kilo}}{1{\cdot}293.274°\,Met^2}\,\frac{28{\cdot}94}{\mathbf{M}\Omega\frac{\vartheta}{4\pi}}$$

oder wenn wir den Druck in Mm. Quecksilber messen

$$a = \frac{3.760\,\text{Mm.}.\,28{\cdot}94}{1{\cdot}293.274°\,M\Omega\frac{\vartheta}{4\pi}}$$

Nun zeigte die Erfahrung

$$\frac{a}{760\,\text{Mm.}} = 1970270.$$

Wir finden also für die Untersalpetersäure etwa

$$\frac{\Omega.\vartheta}{4\pi} = \frac{1}{700{,}000.000}$$

Bedenken wir, dass das ganze Volumen eines Kilogramms flüssiger Untersalpetersaure beim Normalbarometerstand und bei 0° C. in Kubikmetern ungefähr den Werth 0.0007 besitzt, so sehen wir, dass wir diesen Zahlen gerecht werden, wenn wir etwa folgendes annehmen: Bei fixem ersten Atome soll der Raum, in dem sich der Schwerpunkt des zweiten Atoms bewegen darf, ohne dass die chemische Verbindung gelöst wird, nur ein Tausendstel von dem Volumen betragen, welches in flüssiger Untersalpetersäure

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

beim Normalbarometer und 0°, einem Moleküle zukommt. Zudem soll bei festgehaltenem ersten Atome die Drehung des zweiten derart beschränkt sein, dass die möglichen Richtungen, nach denen es sich drehen kann ohne dass die chemische Verbindung gelöst wird, sich zu allen möglichen Richtungen im Raume überhaupt verhalten, wie 1:500.

ANHANG.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1883.)

Der nach der obigen Formel gefundene Werth von y stimmt sehr gut mit dem von Berthelot und Ogier aus seinen Versuchen über die Wärmecapacität der Untersalpetersäure berechneten. Dieselben finden nämlich, dass bei Erwärmung von 46 Grm. Untersalpetersäuredampf von 27 bis 150° C. 5300 Grammcalorien auf Dissociation der Dampfmoleküle verwendet werden. Bedenkt man, dass bei 27° C. bereits etwa 20% des Gases dissociirt sind, so folgt hieraus, dass zur völligen Dissociation von 46 Grm. undissociirter Moleküle 6625 Grammcalorien nothwendig sind, so dass zur Dissociation von 1 Grm. etwa 144 Grm. nothwendig sind, welche Grösse mit der von mir mit y bezeichneten identisch ist und auch dem Zahlenwerth nach vollkommen befriedigend damit übereinstimmt, umsomehr, wenn man bedenkt, dass die Zahl von Berthelot und Ogier auch nicht direct aus Versuchen abgeleitet, sondern unter mehr oder weniger nur angenähert richtigen Hypothesen berechnet ist.

Ich habe die oben entwickelte Formel auch auf die Beobachtungen von Fr. Meier und J. M. Crafts[1] über die Dissociation des Joddampfs angewendet. Setzt man $\frac{a}{p} = 2{\cdot}617$, $b = 6300$ $\log(\frac{a}{p}) = 0{\cdot}43$, $\log b = 3{\cdot}8$, wobei p den mittleren Druck vor-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 851 bis 873.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

stellt, bei welchem die Beobachtungen von Meier und Crafts vorgenommen wurden, so erhält man das in der folgenden Tabelle zusammengestellte Resultat:

Temperatur	$100q$ beob.	$100q$ berech.	Diff.
448°	0·23	0·19	—0·04
680°	6·4	2·5	—3·9
764°	5·8	4·87	—0·93
855°	8·6	8·9	+0·3
940°	14·5	14·45	—0·05
1043°	25·0	23·48	—1·52
1275°	50·5	51·31	+1·26
1390°	66 2	65·04	—1 16
1468°	73·1	72·92	—0·18

Die Übereinstimmung dürfte auch hier als eine vollkommen befriedigende bezeichnet werden können, so dass der Versuch nicht als unberechtigt erscheint, aus dem für b gefundenen Werthe die Dissociationswärme des Joddampfes zu berechnen. Die numerische Ausrechnung der oben für y gefundenen Formel liefert

$$y = 4 \cdot 52077 \times \frac{b}{M},$$

wobei $\log 4 \cdot 52077 = 0 \cdot 6552129$ ist. M ist das Molekülargewicht der undissociirten Substanz, bezogen auf das Wasserstoffmolekül $H_2 = 2$. Unterlässt man die Division durch M, so erhält man direct die zur Dissociation eines Moleküls nothwendige Wärme. Für Jod fanden wir $b = 6300$, $M = 253 \cdot 6$. Es ergibt sich also $y = 112 \cdot 5$ zur Dissociation eines Gramms Joddampf in einzelne Moleküle, sind also 112·5 Grammcalorien erforderlich. Zur Dissociation eines Moleküls, d. h. 253·6 Grm. wären also 28530 Grammcalorien erforderlich. Dagegen ist zur Berechnung von Ω für Joddampf die Formel 25) anzuwenden. Dieselbe liefert Ω oder, wenn man will, $\frac{\Omega\vartheta}{4\pi}$ etwa gleich $\frac{1}{16000}$, also jedenfalls der Grössenordnung nach gleich dem 5. Theile des Volumens eines Kilogramms festen Jods in Kubikmetern.